



TITLE:

有機微粉末結晶のab initio結晶構造解析

AUTHOR(S):

津江, 広人

CITATION:

津江, 広人. 有機微粉末結晶のab initio結晶構造解析. 京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究成果報告書 2015, 2014: 111-112

ISSUE DATE:

2015-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/197601>

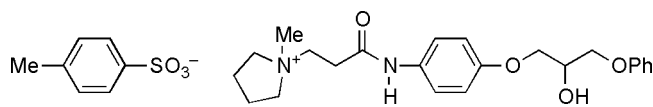
RIGHT:

有機微粉末結晶の *ab initio* 結晶構造解析*Ab initio crystallography of organic crystalline powder*

人間・環境学研究科 関連環境学専攻 分子・生命環境論講座 津江広人

背景と目的

すべての生物は、外来分子のキラリティーに対して敏感に反応することから、医薬品、農薬、食品、香料を扱う分野において、純鏡像体に対する需要が高まっている。既知の結晶性のラセミ体のうち、ラセミ混合物として存在するものは全体の 10%未満であり、残り 90%以上はラセミ結晶として存在する。前者については、優先晶出法を用いて光学分割が可能である一方、後者については、単純な再結晶による光学分割は原理的に不可能と考えられてきた。近年見出された優先富化現象¹は、ラセミ結晶の光学分割を可能とする新規光学分割法であることから、そのメカニズムを解明することは大変重要である。結晶構造は、そのメカニズムの解明に向けて重要な知見を与えることが期待されるが、優先富化現象を示す PyrTMe-OPh のラセミ体を再結晶すると、得られるのは微粉末結晶のみである。そのため、粉末 X 線回折データからの結晶構造解析が必須となる。そこで本研究では、PyrTMe-OPh の放射光粉末 X 線回折データを測定し、結晶構造の解析を行った。



PyrTMe-OPh

検討内容

ラセミ体の PyrTMe-OPh の粉末 X 線回折パターンは、SPring-8 のビームライン BL02B2 にて測定した。次いで、ソフトウェア Materials Studio のモジュール Reflex+を用いて、X-Cell により指数付けと空間群の決定を行った後、Pawley 法により格子定数を精密化した。初期構造の探索は、モンテカルロ法と遺伝的アルゴリズムの二種類の方法を用いて行った。前者の方法による探索には、Reflex+に組み込まれている Powder Solve を用いた。一方、後者による探索には、英国カーディフ大学の Harris 教授が開発した EAGER²を用いた。最終的な結晶構造の精密化は、Rietveld 法により行った。

結果と考察

PyrTMe-OPh の微粉末結晶については、実験室系の粉末 X 線回折装置を用いて回折パターンを測定したが、指数付けさえ行うことができなかった。しかし、放射光を用いて粉末 X 線回折実験を行った結果、指数付けを行うことができ、また空間群は $P2_1/c$ と決定された。初期構造の探索には、モンテカルロ法と遺伝的アルゴリズムの二種類の方法を用いた。これらの方法から得られた結晶構造は一致し、この初期構造を Rietveld 法によって精密化することにより、PyrTMe-OPh の微粉末結晶の結晶構造を解析した。最終的な格子定数は、 $a = 12.0806(4) \text{ \AA}$, $b = 16.233(1) \text{ \AA}$, $c = 14.6162(6) \text{ \AA}$, $\beta = 91.423(4)^\circ$ と決定され、また R 値は、 $R_p = 0.037$, $R_{wp} = 0.059$ であった。図 1a に粉末 X 線回折パターン、図 1b に PyrTMe-OPh の結晶構造を示す。

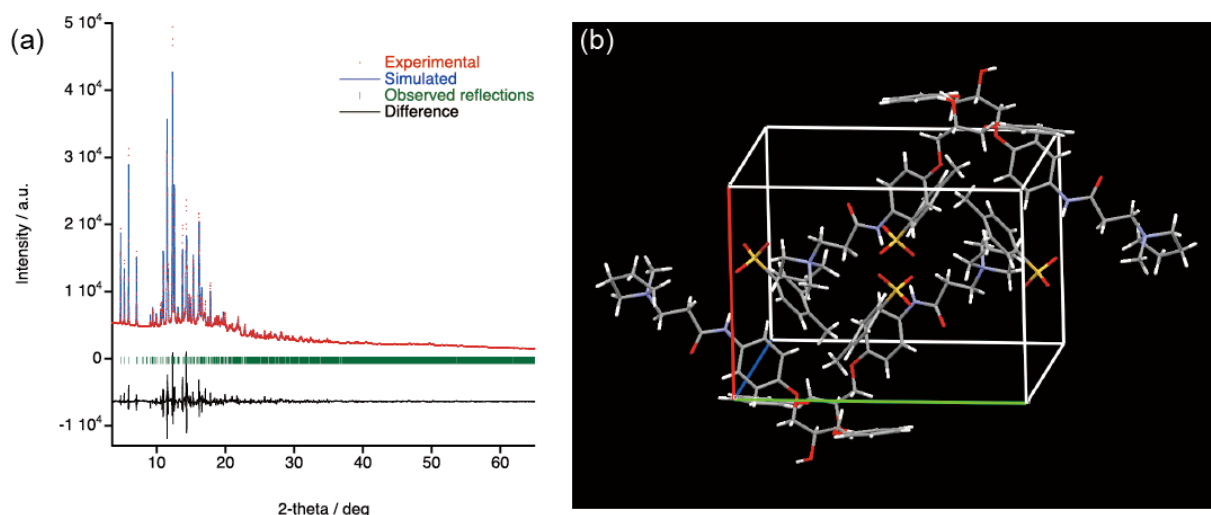


図 1 (a) PyrTMe-OPh の粉末 X 線回折パターン．実測の粉末回折パターンと，Rietveld 法により精密化された結晶構造からシミュレートした回折パターン，および両者の残差．(b) PyrTMe-OPh の結晶構造

結晶中で PyrTMe-OPh は，分子間水素結合によりヘテロキラルな二量体を形成し，これらが別の分子間水素結合によって一次元鎖構造を形成していた．さらに一次元鎖同士が π/π 相互作用により，二次元シート構造を構築していた．結晶中での分子間相互作用の様式を詳細に調べた結果，PyrTMe-OPh の結晶構造は，これまでに優先富化現象を示した化合物の α_1 形， δ 形， ϵ 形， β 形， γ_1 形， μ 形とは異なる新規なものであることがわかった．すなわち，PyrTMe-OPh は，溶液中でのホモキラルな会合構造を反映した γ 形の結晶構造から新規な結晶構造への多形転移により，優先富化現象を発現することが示唆された．現在，その発現メカニズムをより詳細に明らかにするため，グラフセット法による解析を進めているところである．

発表論文

なし

参考論文

- [1] Tamura, R.; Takahashi, H. Fuimoto, D.; Ushio, T. *Top. Curr. Chem.* **2007**, 269, 53.
- [2] (a) Kariuki, B. M.; Serrano-González, H.; Johnston, R. L.; Harris, K. D. M. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 280, 189-195. (b) Harris, K. D. M.; Johnston, R. L.; Kariuki, B. M. *Acta Crystallogr.* **1998**, A54, 632-645. (c) Habershon, S.; Harris, K. D. M.; Johnston, R. L. *J. Comput. Chem.* **2003**, 24, 1766-1774. (d) Zhou, Z.; Siegler, V.; Cheung, E. Y.; Habershon, S.; Harris, K. D. M.; Johnston, R. L. *ChemPhysChem* **2007**, 8, 650-653.